

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-344877**

(43)Date of publication of application : **12.12.2000**

(51)Int.Cl. C08G 63/60
C08G 18/42
C08G 63/52
C08G 63/78
C08G 63/88
C08G 63/91

(21)Application number : **2000-073724** (71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(22)Date of filing : **16.03.2000** (72)Inventor : **ARIGA TOSHIRO**
ARIGA NAGARO

(30)Priority

Priority number : **11088143** Priority date : **30.03.1999** Priority country : **JP**

(54) LACTIC ACID-BASED COPOLYMERIZED POLYESTER SHOWING EXCELLENT RESISTANCE TO BLEEDING OUT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lactic acid-based copolymerized polyester showing excellent resistance to bleeding out, storage stability, satisfactory biodegradability, transparency essential for a packaging material and flexibility sufficient to be molded.

SOLUTION: A lactic acid-based copolymerized polyester showing excellent resistance to bleeding out comprise a polyester component (I) comprising a diol component and a dicarboxylic acid component, said polyester containing at least one component selected from a group consisting of a 20 to 45C diol component (A1), a 20 to 45C dicarboxylic acid (B1) and 1,4- cyclohexanedicarboxylic acid component (B2), and a lactic acid component (II), the weight ratio of the polyester component (I) to the lactic acid component (II) being 2/98 to 80/20.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344877

(P 2 0 0 0 - 3 4 4 8 7 7 A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08G 63/60	ZAB	C08G 63/60	ZAB 4J029
18/42		18/42	Z 4J034
63/52		63/52	
63/78		63/78	
63/88		63/88	

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-73724 (P 2000-73724)
(22) 出願日 平成12年 3 月16日 (2000. 3. 16)
(31) 優先権主張番号 特願平11-88143
(32) 優先日 平成11年 3 月30日 (1999. 3. 30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72) 発明者 有賀 利郎
千葉県佐倉市大崎台3-5-1-204
(72) 発明者 有賀 長郎
千葉県我孫子市東我孫子1-41-25
(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステル

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、優れた耐ブリードアウト性を有して保存安定性に優れると共に、十分な生分解性を有し、且つ包装材料等に重要な透明性や成型加工に適する柔軟性を有する乳酸系共重合ポリエステル及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 炭素数20～45のジオール (A1) 成分、炭素数20～45のジカルボン酸 (B1)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分 (B2) から成る群から選ばれる少なくとも1つの成分を含む、ジオール成分とジカルボン酸成分とから成るポリエステル成分

(I) と、乳酸成分 (II) とから成り、ポリエステル成分 (I) と乳酸成分 (II) との重量比が、2/98～80/20である、耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステル及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数20～45のジオール(A1)成分、炭素数20～45のジカルボン酸(B1)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)から成る群から選ばれる少なくとも1つの成分を含む、ジオール成分とジカルボン酸成分とから成るポリエステル成分

(I)と、乳酸成分(II)とから成り、ポリエステル成分(I)と乳酸成分(II)との重量比が、2/98～80/20である、耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項2】 炭素数20～45のジオール成分(A1)が、ダイマージオールである請求項1に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項3】 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、ダイマー酸である請求項1又は2に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項4】 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、水添ダイマー酸である請求項1又は2に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項5】 ポリエステル成分(I)を構成するジオール成分として、炭素数20～45のジオール成分(A1)と炭素数2～12のジオール成分(A2)とを含み、ジカルボン酸成分として、炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)及び/又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)に、更に炭素数4～12のジカルボン酸成分(B3)を含み、これら成分の重量比(A1+B1+B2)/(A2+B3)、(A1+B1)/(A2+B3)又は(A1+B2)/(A2+B3)が、100/0～20/80である請求項1～4のいずれか一つに記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項6】 ジカルボン酸成分とジオール成分とから成るポリエステル成分(I)が、酸無水物成分又は多官能イソシアネート成分で高分子量化されたポリエステル成分である請求項1～5のいずれか一つに記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項7】 実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活された請求項1～6のいずれか一つに乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項8】 温度35℃、湿度80%の保存条件で、60日以内に実質的にブリード物が現れないことを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項9】 炭素数20～45のジオール(A1)成分、炭素数20～45のジカルボン酸(B1)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)から成る群から選ばれる少なくとも1つの成分を含む、ジオール成分とジカルボン酸成分とから成るポリエステルとラクタイドとを、重合触媒の存在下にポリエステルとラクタイドとの重量比が2/98～80/20で共重合させる、耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステル

の製造方法。

【請求項10】 炭素数20～45のジオール成分(A1)が、ダイマージオールである請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、ダイマー酸である請求項9又は10に記載の製造方法。

【請求項12】 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、水添ダイマー酸である請求項9又は10に記載の製造方法。

【請求項13】 ジオール成分として、炭素数20～45のジオール(A1)と炭素数2～12のジオール(A2)とを含み、ジカルボン酸成分として、炭素数20～45のジカルボン酸(B1)及び/又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)に、更に炭素数4～12のジカルボン酸成分(B3)を含み、重量比(A1+B1+B2)/(A2+B3)が、100/0～20/80である請求項9～12のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項14】 ジカルボン酸成分とジオール成分から成るポリエステルが、酸無水物又は多官能イソシアネートで高分子量化されたポリエステルである請求項9～13のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項15】 共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることを特徴とする請求項9～14のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項16】 請求項9～14のいずれか一つに記載の、温度35℃、湿度80%の保存条件で、60日以内に実質的にブリード物が現れないことを特徴とする耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は優れた透明性、耐ブリードアウト性を有し、ブロー成形、押出成形、射出成形、インフレーション成形、積層成形、プレス成形、押出発泡成形等の種々の成型方法での加工が可能な、生分解性を有する乳酸系共重合ポリエステル、及びその製造方法に関する。

【0002】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、成形用樹脂、シート・フィルム等の包装用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、接着剤樹脂、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等の広い分野で有用である。

【0003】とりわけ、包装材料用のシートとしては、例えば、トレー、カップ、皿、プリスター、PTP等、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装袋、その他一般包装袋、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

【0004】

【従来の技術】近年、石油化学工業の発達により、プラスチック製品の出荷量は飛躍的な伸びを示し、それに伴って廃棄される製品の量も増大した。更に、ここ数年プラスチック廃棄物は大きな環境問題にまで発展している。

【0005】これら廃棄物の焼却処理では、ダイオキシン等の有毒ガスの発生や、二酸化炭素の大量発生に伴う地球温暖化が懸念されており、一方、埋め立て処理においても有毒物質の流出、地下水汚染、プラスチックの非分解性故に処分場の不足等の問題が表面化している。

【0006】これらゴミ問題の他に、プラスチック自身の安全性が問われ始めている。船底塗料であるとテトラアルキルスズが貝類の生殖に影響を及ぼすことが明らかになってから、内分泌攪乱物質の研究が注目を集め始め、プラスチック原料、添加剤及びプラスチックそのものにまで疑いの目が向けられるようになった。

【0007】ポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料であるビスフェノールAが人体内で擬似的な女性ホルモンの働きを示し、内分泌攪乱物質となる研究結果が公表され反響を呼んでいる。更に、プラスチックの可塑剤として広く使われているフタル酸ジエステルや、ポリスチレンに含まれているポリスチレンダイマー、トリマーまでが内分泌攪乱物質としての疑いが持たれている。このように、従来のプラスチックは、その利便性よりも、危険性がよりクローズアップされて来ている。

【0008】一方、プラスチックのゴミ問題を解決する一手段として生分解性プラスチックの研究開発が約10年前より世界各国で行われている。しかし、当初予想されたほど、生分解性プラスチックの普及が順調に進んでいるとは言い難い。これは、生分解性プラスチックを処理する為に、ゴミの分別回収システムやコンポスト処理施設の整備が必要な他に、性能、コスト面で汎用プラスチックに劣ることが大きな原因であると思われる。

【0009】特に、生分解プラスチックの主要用途と考えられる包装材料分野では、ポリエチレンと同程度の透明性と柔軟性とを有する生分解性プラスチックが市販されておらず、市場の要求に応えられないことも一つの要因と考えられる。

【0010】透明性を有する生分解性プラスチックは少なく、ポリ乳酸と酢酸セルロースとが工業化されているのみである。酢酸セルロースは成形加工性に難がある上、可塑剤を用いないと非常に硬く、可塑剤のブリードアウトの問題がある。またポリ乳酸は、高い透明性を有し、成形加工が容易である反面、耐衝撃性や柔軟性が乏しい欠点がある。

【0011】これらの欠点を改善するために、可塑剤をブレンドする手法や、共重合化することで柔軟性を付与する方法が検討されてきた。しかしながら、ポリ乳酸と相溶性のよい低分子系可塑剤は少なく、例えば、特開平8-027296号公報ではアセチルクエン酸トリエチ

ルを可塑剤として用いている。その他、クエン酸エステル系可塑剤や乳酸エステル系可塑剤が比較的多く用いられているが、可塑剤量が多くなるとブリードアウト問題が発生する上、透明性の低下、耐熱温度の低下など多くの問題が生じる。

【0012】高分子系可塑剤では、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類や、ポリエーテル類が用いられることが多い。特開平8-199052号公報では、ポリエーテル類をポリ乳酸の可塑剤として用いており、特開平-283557号公報では、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルを可塑剤として、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を図っている。

【0013】しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると、上記の低分子可塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下とブリードアウトを生じる。

【0014】共重合法では、例えば、特開平6-3145661号公報ではラクトン類を予め重合し、そのホモポリマーとの共重合によってポリ乳酸の軟質化を図っているが、得られたコポリマーは、いずれも融点及びガラス転移温度が低く、結晶化により不透明化する問題点があった。

【0015】米国特許5202413号公報には、数平均分子量3,400のポリエチレンアジベート又は数平均分子量2,000のポリカプロラクトンとラクタイドを共重合してポリラクタイドを軟質化する記載がある。しかし、これらの脂肪族ポリエステル含量が全体の15~30重量部以上になると、乳酸系コポリマーの透明性が低下する問題点があり、逆に透明性を持たせるためにポリエステル含量を低下させると、コポリマーの柔軟性が低くなり、フィルムやシートなど引張伸びや衝撃強度が要求される成形品には不向きとなる。

【0016】また、特開平1-108226号公報には、ポリ乳酸の軟質化を図るために生分解性を有するポリエーテルポリオールとラクタイドとを共重合したブロック共重合体の製造方法、共重合体フィルム、共重合体繊維について記載されている。

【0017】しかしながら、これらの方法では、ポリオールの共重合量を多くすれば、より軟質化されるものの、分子量が極端に低くなる。生成する乳酸系共重合ポリエステルの重量平均分子量が1万~5万と低いため、十分な強度のポリマーが得られず、成形性が悪いという問題点があった。

【0018】これは、分子量の低いポリエーテルは単位重量あたりの末端水酸基が多いため、ポリ乳酸重合活性末端が連鎖移動しやすくなり、単位重量あたりの分子鎖数が増えるためと考えられる。これまでの重合技術では重量平均分子量で7~10万といった超高分子量のポリエーテルを得ることはできないため、この共重合方法で

は十分な強度のポリ乳酸共重合体を得ることはできない。

【0019】特開平6-306111号公報では、高分子量の脂肪族ポリエステルが存在下にラクタイドの開環重合を行うことによって脂肪族ポリエステルブロックを有する乳酸コポリマーを得ている。このコポリマーは、脂肪族ポリエステルの導入によって軟質化され、ポリ乳酸の脆さを解消し、高い透明性も実現している。更に、その添加量と成分によってはポリ乳酸の耐熱性を殆ど損なわずにフィルム、シートへの加工に適する軟質化された材料の提供が可能である。

【0020】しかしながら、脂肪族ポリエステルとポリ乳酸は、相溶性が低いものが多く、長期間、高温多湿の条件下で保存すると、脂肪族ポリエステル成分や環状オリゴマー又はポリエステル成分を多く含んだコポリマーが成形物の表面にブリードアウトする問題点があった。このようなブリードアウト現象は、製品の保存時や流通時のべとつき、ブロッキング、不透明化などの問題につながる。

【0021】更に本発明者らは、ポリエチレンセバケートを主体とした脂肪族ポリエステルブロックを有する乳酸系共重合ポリエステルが、加水分解に伴うブリードアウト現象が非常に遅いことを見出し、特開平10-181367号公報に報告した。これらは耐ブリードアウト性には優れたものの、それらの脂肪族ポリエステルが結晶性である為、得られる乳酸系共重合ポリエステルの柔軟性が低くなる問題点があった。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、優れた耐ブリードアウト性を有して保存安定性に優れると共に、十分な生分解性を有し、且つ包装材料等に重要な透明性や成型加工に適する柔軟性を有する乳酸系共重合ポリエステル及びその製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者らは課題を解決する為に鋭意研究を行った結果、特定のジオール成分とジカルボン酸成分、即ち、炭素数20～45のジオール成分と炭素数20～45のジカルボン酸成分及び/又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分から成る脂肪族ポリエステルとラクタイドとを重合触媒の存在下に共重合させた乳酸系共重合ポリエステルが、優れた透明性と耐ブリードアウト性を有し、包装材料や成形材料に有用であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0024】即ち、本発明は、

(1) 炭素数20～45のジオール(A1)成分、炭素数20～45のジカルボン酸(B1)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)から成る群から選ばれる少なくとも1つの成分を含む、ジオール成分とジカルボン酸成分とから成るポリエステル成分(I)と、乳

酸成分(II)とから成り、ポリエステル成分(I)と乳酸成分(II)との重量比が、2/98～80/20である、耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステルと、

【0025】(2) 炭素数20～45のジオール成分(A1)が、ダイマージオールである(1)に記載の乳酸系共重合ポリエステルと、

【0026】(3) 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、ダイマー酸である(1)又は(2)に記載の乳酸系共重合ポリエステルと、

(4) 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、水添ダイマー酸である(1)又は(2)に記載の乳酸系共重合ポリエステルと、

【0027】(5) ポリエステル成分(I)を構成するジオール成分として、炭素数20～45のジオール成分(A1)と炭素数2～12のジオール成分(A2)とを含み、ジカルボン酸成分として、炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)及び/又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)に、更に炭素数4～12のジカルボン酸成分(B3)を含み、これら成分の重量比(A1+B1+B2)/(A2+B3)、(A1+B1)/(A2+B3)又は(A1+B2)/(A2+B3)が、100/0～20/80である(1)～(4)のいずれか一つに記載の乳酸系共重合ポリエステルと、

【0028】(6) ジカルボン酸成分とジオール成分とから成るポリエステル成分(I)が、酸無水物成分又は多官能イソシアネート成分で高分子量化されたポリエステル成分である(1)～(5)のいずれか一つに記載の乳酸系共重合ポリエステルと、

【0029】(7) 実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活された(1)～(6)のいずれか一つに乳酸系共重合ポリエステルと、

【0030】(8) 温度35℃、湿度80%の保存条件で、60日以内に実質的にブリード物が現れないことを特徴とする(1)～(7)のいずれか一つに記載の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステルと、

【0031】(9) 炭素数20～45のジオール(A1)成分、炭素数20～45のジカルボン酸(B1)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)から成る群から選ばれる少なくとも1つの成分を含む、ジオール成分とジカルボン酸成分とから成るポリエステルとラクタイドとを、重合触媒の存在下にポリエステルとラクタイドとの重量比が2/98～80/20で共重合させる、耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法と、

【0032】(10) 炭素数20～45のジオール成分(A1)が、ダイマージオールである(9)に記載の製造方法と、

(11) 炭素数20～45のジカルボン酸成分(B1)が、ダイマー酸である(9)又は(10)に記載の製造

方法と、

【0033】(12)炭素数20~45のジカルボン酸成分(B1)が、水添ダイマー酸である(9)又は(10)に記載の製造方法と、

(13)ジオール成分として、炭素数20~45のジオール(A1)と炭素数2~12のジオール(A2)とを含み、ジカルボン酸成分として、炭素数20~45のジカルボン酸(B1)及び/又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)に、更に炭素数4~12のジカルボン酸成分(B3)を含み、重量比(A1+B1+B2)/(A2+B3)が、100/0~20/80である(9)~(12)のいずれか一つに記載の製造方法と、

【0034】(14)ジカルボン酸成分とジオール成分から成るポリエステルが、酸無水物又は多官能イソシアネートで高分子量化されたポリエステルである(9)~(13)のいずれか一つに記載の製造方法と、

【0035】(15)共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることを特徴とする(9)~(14)のいずれか一つに記載の製造方法と、

【0036】(16)上記の(9)~(14)のいずれか一つに記載の、温度35℃、湿度80%の保存条件で、60日以内に実質的にブリード物が現れないことを特徴とする耐ブリードアウト性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法とを含むものである。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明の乳酸系共重合ポリエステルの構成成分について順に説明する。炭素数20~45のジオール成分(A1)として用いられる代表的ジオール例はダイマージオールである。ダイマージオールは、炭素数12以上の不飽和脂肪酸の熱2量化反応などによって生成する炭素数20~45のジカルボン酸の還元体である。

【0038】入手容易なダイマージオールの具体例としては、ヘンケル社製の炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体が挙げられる。炭素数20~45のジオール(A1)と併用できる炭素数2~12のジオール成分(A2)として用いられるジオールの具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、

【0039】1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、

1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、

【0040】1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコールなどのジオールや、ダイマー酸の還元体であるダイマージオール、エーテル酸素を有するジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、芳香族基を有するキシリレングリコール、フェニルエチレングリコール等である。

【0041】炭素数20~45のジカルボン酸成分(B1)や、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)の炭素数20~45のジカルボン酸の代表例はダイマー酸である。ダイマー酸は、炭素数12以上の不飽和脂肪酸の熱2量化反応などによって生成する炭素数20~45のジカルボン酸で、その出発原料はオレイン酸やトール油脂肪酸であり、毒性が低い。

【0042】ダイマー酸製造の際の反応機構は様々なものが提案されているが、加熱によるDiels-Alder環化反応が主な機構であると考えられおり、分子内に脂環構造を含むものが多い。分子内に不飽和二重結合を持つものと水添によって飽和化された脂肪酸がある。

【0043】市販のダイマー酸は、モノマー酸やトリマー酸を若干含むものが多い。いずれの成分も無毒でダイマー酸は食品包装材料への使用が認められている。本発明においては、不飽和のダイマー酸、飽和のダイマー酸のいずれを用いてもよい。用いるダイマー酸の純度は90%以上、好ましくは95%以上である。

【0044】入手容易なダイマー酸の具体例は、ヘンケル社製の炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体エンポール1061、1062、更に同社製の炭素数18の脂肪族飽和カルボン酸の2量体エンポール1008等が挙げられる。

【0045】また(B2)成分である1,4-シクロヘキサンジカルボン酸には、シス型、トランス型の異性体が存在するが、いずれも本発明に用いることができ、工業的には価格の安い両異性体の混合物が好ましく用いられる。

【0046】カルボン酸成分を構成する、ダイマー酸で代表される炭素数20~45のジカルボン酸(B1)と1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(B2)とは、特に量比の制限無く使用することができる。

【0047】カルボン酸成分(B1)、(B2)と併用される炭素数4~12のジカルボン酸成分(B3)のジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等が挙げられる。本発明で用いられるこれらのポリエステル

ルは、カルボン酸、ジオールの組み合わせにより非晶質固体となる。

【0048】本発明の乳酸系共重合ポリエステルのポリエステル成分(I)を構成するジオール成分としては、炭素数20~45のジオール(A1)と炭素数2~12のジオール(A2)を含み、ジカルボン酸成分として、炭素数20~45のジカルボン酸(B1)及び/又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸成分(B2)に、更に炭素数4~12のジカルボン酸成分(B3)を含むことが好ましい。

【0049】これらの成分の重量比は、 $(A1+B1+B2)/(A2+B3)$ 、 $(A1+B1)/(A2+B3)$ 又は $(A1+B2)/(A2+B3)$ が、いずれも100/0~20/80であることが好ましい。これは(A1)、(B1)、(B2)成分の和が20未満になると、ブリードアウト開始までの日数が短くなり、即ち、耐ブリードアウト性が低下する為である。

【0050】本発明の乳酸系共重合ポリエステル中の乳酸成分(II)を構成する、乳酸系共重合ポリエステルの製造に用いるラクタイドは、乳酸2分子が脱水縮合で環状2量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーで、L-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイド及びD-乳酸及びL-乳酸からなるmeso-ラクタイドがある。

【0051】L-ラクタイド、又はD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。本発明の乳酸系共重合ポリエステルの製造には、用途に応じて3種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることにより好ましい樹脂特性を実現できる。

【0052】本発明の乳酸系共重合ポリエステルが透明性に優れ、高い耐ブリードアウト性を有する為には、ポリエステル成分(I)/乳酸成分(II)の構成比は、重量比で80/20~2/98であることが好ましく、更に好ましくは50/50~2/98である。また柔軟性の高い乳酸系共重合ポリエステルを得るには、ポリエステル成分(I)/乳酸成分(II)の構成比は、重量比で80/20~20/80であることが好ましく、更に好ましくは50/50~20/80である。

【0053】更に、ガラス転移温度が50℃以上の乳酸系共重合ポリエステルを得る場合は、ポリエステル成分(I)/乳酸成分(II)の構成比は重量比で、40/60~2/98であることが好ましく、更に好ましくは30/70~2/98である。

【0054】乳酸系共重合体は、高分子量を有するものが広い温度範囲で成形加工が可能であるために好ましく、具体的には重量平均分子量で5万~40万の乳酸系共重合ポリエステルが好ましい。この分子量範囲を有する乳酸系共重合ポリエステルをシート化し、レオメトリクス株式会社製のRSAIIで測定したところ室温での貯蔵弾性率は0.5~3.0KPaであった。

【0055】このような高分子量の乳酸系共重合ポリエステルを合成するには、原料として用いるポリエステルの分子量が十分に高いことが好ましい。市販のダイマー酸には微量のトリマー酸が含まれており、脱水縮合後にエステル交換触媒を添加、0.5KPa以下で減圧することによって重量平均分子量50,000以上の高分子量ポリエステルが得られる。

【0056】本発明では、チタン、錫、亜鉛、ジルコニウム等の重合触媒をポリエステルに対して10~1000ppm用いてエステル交換を行い、更に亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤を10~1000ppm添加することによって、エステル交換反応時に問題となる着色を低減させることができる。

【0057】ダイマー酸の含量が少ない場合、分子量10万以上のポリエステルを得ることは、困難である。それ故、反応温度を220℃以下に抑えて重量平均分子量4万~5万のポリエステルを合成し、これにカルボン酸無水物又は多官能イソシアネート等を反応させることにより、ポリエステルの分子量を10万以上に高分子量化することができる。

【0058】本発明で使用する酸無水物とは、1分子内に2つ以上のカルボキシル基を持ったもののカルボン酸無水物である。カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、無水コハク酸、無水シクロヘキサンジカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物又はこれらの混合物が挙げられる。

【0059】本発明で言う多官能性イソシアネートとは、2つ以上のイソシアネート基を持ったものを言う。特に官能基の種類としてイソシアネート基のみを持つものが好ましい。得られるウレタン結合含有ポリエステルが実質上、線状構造を有するものを得る目的の場合には、2官能性のものが好ましい。

【0060】2官能イソシアネートの具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0061】更に、多官能性イソシアネートが3官能性以上のものも用いることができる。この場合、得られたポリマー鎖はスター状になる。このようなものを得る為には、ペンタエリスリトールに2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールに2官能性イソシアネートで修飾した化合物が挙げられる。

【0062】本発明で使用する多官能性イソシアネートとしては、数種の多官能性イソシアネートを併用することも可能で、少量の3官能性以上のイソシアネートを2

官能性イソシアネートに併用し、ゲル化させずに反応し高分子量化させることができる。

【0063】ポリエステルとカルボン酸無水物又は多官能イソシアネートとの反応は、ジオールとジカルボン酸とのポリエステルの重合反応が完結した直後の反応物にカルボン酸無水物もしくは多官能イソシアネートを混合し、短時間熔融状態で攪拌して反応させる方法、或いは重合により得られたポリエステルに改めて添加し、溶融混合する方法のいずれでも良い。

【0064】特に好ましいのは、ポリエステルとカルボン酸無水物又は多官能イソシアネートの両者を共溶剤に溶解させ、加熱して反応させる方法である。これにより非常に均一にカルボン酸無水物成分又は多官能イソシアネート成分をポリエステル中に分散、結合させることが出来る。

【0065】ポリエステルにカルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを混合、反応させる温度は、通常70℃～220℃、好ましくは100℃～190℃である。又、多官能イソシアネートの反応に際しては、N、N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが好ましい。

【0066】上記のカルボン酸無水物、多官能イソシアネートは、必要に応じて混合して用いることができる。また、これらの使用量は、ポリエステルの0.01重量%～5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1重量%～1重量%である。

【0067】次に製造方法を順に説明する。2種類のジオールとジカルボン酸をモル比で1.2～1.5:1で窒素雰囲気下にて130℃～220℃まで1時間に5～10℃の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留去する。6～12時間反応後、10～0.1KPaで徐々に減圧度を上げながら過剰のグリコールを留去する。

【0068】2～3時間減圧後、重合触媒、及び酸化防止剤を添加して0.5KPa以下で減圧しながら230℃で4～12時間反応すると粘性の高いポリエステルが得られる。180℃～210℃で、このポリエステルにカルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを添加し、カルボン酸無水物の場合は0.5～0.1KPaで減圧しながら、イソシアネートの場合は常圧で3時間反応を行うことにより高分子量のポリエステルが得られる。反応系内に酸素が入り込むと着色及び分解の原因になるので、触媒添加等の減圧を解除する際には、窒素等の不活性ガスでの置換を十分に行うことが好ましい。

【0069】ラクタイドの着色及び分解を防ぐという点で200℃以下、好ましくは180℃以下の反応温度が好ましく、また、ラクタイドの分解、着色を防ぐため、窒素及びアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また反応系内の水分の存在は好ましくない為、使用するポリエステルは十分に乾燥させてお

く必要がある。

【0070】次に、共重合の方法について説明する。ポリエステル及びラクタイドを、これらの合計重量に対して15～30重量部のトルエンと混合し、窒素雰囲気下140～180℃で開環重合触媒、例えば、オクタン酸錫をポリエステル及びラクタイドの合計重量に対して50～2000ppm添加する。

【0071】乳酸系ポリエステルの製造に用いる重合触媒が乳酸系ポリエステルに残存すると熱安定性が悪く、膜やその原料の複合体の製造において加熱、成形加工の際に乳酸系ポリエステル中の乳酸構造単位がラクタイドの形で再生され、製造した膜の強度、貯蔵安定性が低下する。

【0072】本発明では、共重合後に溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることにより、得られる乳酸系共重合ポリエステルの保存安定性を更に向上させることができる。即ち、重合末端は、スズやチタンのアルコキシドであるが、酸性水溶液または酸性にしたプロテックな溶剤で洗浄することによって、末端を加水分解し、触媒を除去することができる。

【0073】具体的には、メタノール/塩酸水溶液に、樹脂ベレットをつけ込んだり、溶液状態でメタノール/塩酸溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄するような方法が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することが可能である。

【0074】またキレート化剤及び/又は酸性リン酸エステル類を乳酸系ポリエステルの製造もしくは製造後に添加することにより、乳酸系ポリエステルの製造に用いた重合触媒を失活させることができる。触媒失活剤は通常、キレート様の形態で乳酸系ポリエステル中の重合触媒に付着し乳酸系ポリエステル中に含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

【0075】本発明に用いるキレート化剤及び/又は酸性リン酸エステル類の添加量は、乳酸系ポリエステルの製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いられた重合触媒を失活させる量であれば良く、乳酸系ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001～5重量部、好ましくは、0.1～100重量部を添加する。また製造された乳酸系ポリエステルに、これらキレート化剤及び/又は酸性リン酸エステル類を添加、混練してもよい。

【0076】本発明に用いるキレート化剤成分としては、特に限定されないが、具体的には、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、カテコール、4-tert-ブチルカテコ-

ル、L (+) - 酒石酸、DL - 酒石酸、グリシン、クロモトローブ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。

【0077】また、本発明で使用される酸性リン酸エステル類は、ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指すものである。

【0078】また、本発明で使用される酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指す。具体的には、酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノペンチル、リン酸ジペンチル、リン酸モノヘキシル、リン酸ジヘキシル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノ2-エチルヘキシル、リン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸モノデシル、

【0079】リン酸ジデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジイソデシル、リン酸モノウンデシル、リン酸ジウンデシル、リン酸モノドデシル、リン酸ジドデシル、リン酸モノテトラデシル、リン酸ジテトラデシル、リン酸モノヘキサデシル、リン酸ジヘキサデシル、リン酸モノオクタデシル、リン酸ジオクタデシル、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノベンジル、リン酸ジベンジルなど、

【0080】ホスホン酸エステルとしては、ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチル、ホスホン酸モノプロピル、ホスホン酸モノイソプロピル、ホスホン酸モノブチル、ホスホン酸モノペンチル、ホスホン酸モノヘキシル、ホスホン酸モノオクチル、ホスホン酸モノエチルヘキシル、ホスホン酸モノデシル、ホスホン酸モノイソデシル、ホスホン酸モノウンデシル、ホスホン酸モノドデシル、ホスホン酸モノテトラデシル、ホスホン酸モノヘキサデシル、ホスホン酸モノオクタデシル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノベンジルなど、

【0081】アルキルホスホン酸としては、モノメチルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、モノエチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、モノプロピルホスホン酸、ジプロピルホスホン酸、モノイソプロピルホスホン酸、ジイソプロピルホスホン酸、モノブチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸、モノペンチルホスホン酸、ジペンチルホスホン酸、モノヘキシルホスホン酸、ジヘキシルホスホン酸、モノオクチルホスホン酸、ジオクチルホスホン

酸、モノエチルヘキシルホスホン酸、ジエチルヘキシルホスホン酸、モノデシルホスホン酸、ジデシルホスホン酸、

【0082】モノイソデシルホスホン酸、ジイソデシルホスホン酸、モノウンデシルホスホン酸、ジウンデシルホスホン酸、モノドデシルホスホン酸、ジドデシルホスホン酸、モノテトラデシルホスホン酸、ジテトラデシルホスホン酸、モノヘキサデシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、モノオクタデシルホスホン酸、ジオクタデシルホスホン酸などや、モノフェニルホスホン酸、

【0083】ジフェニルホスホン酸、モノベンジルホスホン酸、ジベンジルホスホン酸など、及びそれらの混合物を挙げることができる。酸性リン酸エステル類成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

【0084】ラクタイドは種々の溶剤に可溶であり、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン等の溶剤を用いて共重合することができる。重合反応は、ポリエステルの末端水酸基に重合開始剤が反応し、これがラクタイドの開環重合を開始するという機構によって共重合反応が進行すると考えられる。

【0085】ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で重合転化率を測定すると160~180℃で、3時間以上反応することにより、この重合反応の転化率は、90~99%に達する。

【0086】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、通常の反応釜を使用して製造することも可能であるが、高分子量化に伴う高粘度化の為に、通常の反応釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招く。この為、本発明においては、均一に攪拌され、せん断応力の小さいスタティックミキサーの使用が好ましい。

【0087】また、スタティックミキサーのみで本反応を行うこともできるが、粘度が低い段階では通常の反応釜を使用し、重合後期の高粘度化する前にスタティックミキサーを使用する方法が重合開始剤を均一に混合するという意味で更に好ましい。

【0088】乳酸系共重合ポリエステルの室温における粘弾性は、共重合に用いるポリエステルを構成するジオールの主鎖の炭素数が多いほど軟質となる。また、ダイマー酸と併用されるジカルボン酸量が増えるに従い軟質となる。

【0089】本発明で得られる軟化温度が30℃以下の乳酸系共重合ポリエステルは、成形時に水などの冷媒を用いて室温まで急冷すると250μmの厚さでヘイズ5%以下の透明なシートが得られるが、室温になるまで徐冷するとラクタイド部分の結晶化が一部進行しシートのヘイズが10~20%となり透明性がやや低下する。

【0090】本発明の乳酸系共重合ポリエステルを、例えばポリマー成形物（10×10cm正方形、250μm厚のシート）とし、35℃、湿度80%の恒温恒湿器において加速試験を行ったとき、60日以上実質的にブリード物が現れない。また、耐加水分解性に優れ、同条件下30日経過時の分子量保持率は70～95%である。これに対して、ポリ乳酸やポリ乳酸と炭素数12以下のジカルボン酸とジオールからなるポリエステル共重合体では、同条件下の分子量保持率は30～60%である。

【0091】なお、ここでは透明な成形物表面にブリード物が見られた日をブリード開始日と定義する。炭素数20～45のジカルボン酸を含まないポリエステルとラクタイドを共重合させた場合、35℃、湿度80%の恒温恒湿器では、60日以内に固体もしくは液状のブリード物が観察された。

【0092】本発明で得られる乳酸系共重合ポリエステルは、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月の間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。またコンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解される。また、本発明で得られる乳酸系共重合ポリエステルは、焼却を行っても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0093】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、優れた耐ブリーダウト性を有して保存安定性に優れると共に、十分な生分解性を有し、且つ包装材料等に重要な透明性や成型加工に適する柔軟性を有する故に、成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤樹脂、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤として有用である。

【0094】包装材料としては、例えば、シートとしてはトレイ、カップ、皿、プリスター等、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

【0095】また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽シート、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット等に有用である。

【0096】また、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープ

のカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

【0097】また紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、プリペイドカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

10 【0098】

【実施例】以下に実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

（参考例1）（ポリエステルA-1の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製エンポール1061（EM1061）を1モル当量と1.4モル当量のエチレングリコール（EG）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタントetraイソプロポキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。

【0099】その結果、粘ちようなポリエステル（A-1と称する。）を得た。このポリマーの数平均分子量はポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で70,000、重量平均分子量は160,000であった。

【0100】（参考例2）（ポリエステルA-2の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製エンポール1062（EM1062）を1モル当量と1.4モル当量のエチレングリコール（EG）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタントetraブトキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。

【0101】その結果、粘ちようなポリエステル（A-2と称する。）を得た。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は40,000、重量平均分子量は110,000であった。

【0102】（参考例3）（ポリエステルA-3の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製エンポール1008（EM1008）を1モル当量と1.4モル当量のエチレングリコール（EG）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてオクタン酸スズを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。

【0103】その結果、粘ちようなポリエステル(A-3と称する。)を得た。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は47,000、重量平均分子量は100,000であった。

【0104】(参考例4)(ポリエステルA-4の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製EM1061を66重量部、アジピン酸(AA)を34重量部とジカルボン酸のモル当量に対して1.4モル当量のエチレングリコール(EG)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンオキシアセチルアセトナートを50ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。

【0105】その結果、粘ちようなポリエステル(A-4と称する。)を得た。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は32,000、重量平均分子量は78,000であった。

【0106】(参考例5)(ポリエステルA-5の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した10L反応槽に、ヘンケル社製EM1061を66重量部、コハク酸(SuA)を34重量部とジカルボン酸のモル当量に対して0.9モル当量のエチレングリコール(EG)と0.55モル当量の1,6-ヘキサンジオール(1,6HD)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0107】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてトリブチルスズオキシドを50ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌した。その結果、粘ちようなポリエステル(A-5と称する。)を得た。NMRで組成比を確認したところ、ジオール成分はEG:1,6HDが50:50であった。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は30,000、重量平均分子量は75,000であった。

【0108】(参考例6)(ポリエステルA-6の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した500mLフラスコに、イーストマンケミカル社製1,4-シクロヘキサジカルボン酸を60重量部、アジピン酸(AA)を40重量部とジカルボン酸のモル当量に対して0.9モル当量のエチレングリコール(EG)と0.55モル当量のネオペンチルグリコール(NPG)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0109】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を80ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌

した。その結果、粘ちようなポリエステル(A-6と称する。)を得た。NMRで組成比を確認したところ、ジオール成分はEG:NPGが50:50であった。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は30,000、重量平均分子量は75,000であった。

【0110】(参考例7)(ポリエステルA-7の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した200mLフラスコに、ヘンケル社製EM1061を30重量部、アジピン酸(AA)を70重量部とジカルボン酸のモル当量に対して0.9モル当量のエチレングリコール(EG)と0.55モル当量の1,6-ヘキサンジオール(1,6HD)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0111】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を80ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間攪拌し、粘ちような脂肪族ポリエステルを得た。これに、ピロメリット酸二無水物(PMDA)を0.3重量部添加し、210℃、0.1KPaで減圧下攪拌した。その結果、高分子量のポリエステル(A-7と称する。)を得た。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は33,000、重量平均分子量は80,000であった。

【0112】(参考例8)(ポリエステルA-8の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、イーストマンケミカル社製1,4-シクロヘキサジカルボン酸を60重量部、ヘンケル社製EM1061を40重量部とジカルボン酸のモル当量に対して0.9モル当量のエチレングリコール(EG)と0.55モル当量の1,6-ヘキサンジオール(1,6HD)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0113】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてテトライソブチルチタネートを60ppm添加し、0.1KPaまで減圧して8時間攪拌した。その結果、粘ちようなポリエステル(A-8と称する。)を得た。NMRで組成比を確認したところ、ジオール成分はEG:1,6HDが50:50であった。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は27,000、重量平均分子量は43,000であった。

【0114】(参考例9)(ポリエステルA-9の合成)

参考例8で合成したポリエステルA-8をトルエンに20%溶液として調整し、これに、ポリエステルに対して0.1重量部のヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)を加えた。更にオクタン酸スズをポリエステルに対して0.02重量部添加して60℃で1時間攪拌し

た。その結果、このポリマー (A-9) の数平均分子量は 37,000、重量平均分子量は 83,000 まで増加した。

【0115】 (参考例 10) (ポリエステル A-10 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 50 L 反応槽に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸を 60 重量部、テレフタル酸を 40 重量部と、ジカルボン酸のモル当量に対して 0.9 モル当量のエチレングリコール (EG) と 0.55 モル当量の東亜合成化学社製ダイマージオール (DO) を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

【0116】生成する水を留去しながら 220℃ まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてテトライソブチルチタネートを 60 ppm 添加し、0.1 KPa まで減圧して 8 時間攪拌した。その結果、粘ちょうなポリエステル (A-10 と称する。) を得た。NMR で組成比を確認したところ、ジオール成分は EG:DA が 50:50 であった。GPC で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は 53,000、重量平均分子量は 27,000 であった。

【0117】 (実施例 1) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 1 で合成した高分子量のポリエステル (A-1) 10 重量部と、L-ラクタイド 90 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃ で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃ で 3.5 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを 500 ppm 添加した。

【0118】得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPC で数平均分子量 170,000、重量平均分子量 350,000 の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計 (DSC) で 61℃ であった。

【0119】 (実施例 2) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 1 で合成した高分子量のポリエステル (A-1) 20 重量部と、L-ラクタイド 80 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃ で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃ で 4 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを 500 ppm 添加した。

【0120】得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPC で数平均分子量 110,000、重量平均分子量 280,000 の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計 (DSC) で

59℃ であった。

【0121】 (実施例 3) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 1 で合成した高分子量のポリエステル (A-1) 30 重量部と、L-ラクタイド 70 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃ で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃ で 5 時間攪拌した。

【0122】重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを 500 ppm 添加した。得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPC で数平均分子量 80,000、重量平均分子量 21,000 の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計 (DSC) で 58℃ であった。

【0123】 (実施例 4) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 1 で合成した高分子量のポリエステル (A-1) 30 重量部と、L-ラクタイド 67.2 重量部と D-ラクタイド 2.8 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃ で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛 500 ppm を添加し、173℃ で 7 時間攪拌した。得られたポリマーは GPC で数平均分子量 85,000、重量平均分子量 220,000 の共重合体であることが確認された。ガラス転移温度は 57℃ であった。

【0124】 (実施例 5) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 1 で合成した高分子量のポリエステル (A-1) 40 重量部と、L-ラクタイド 57.6 重量部と、D-ラクタイド 2.4 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃ で溶解した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛 500 ppm を添加し、175℃ で 4 時間攪拌した。得られたポリマーは GPC で数平均分子量 70,000、重量平均分子量 160,000 の共重合体であることが確認された。ガラス転移温度は 55℃ であった。

【0125】 (実施例 6) (乳酸系共重合ポリエステルの合成)

参考例 2 で合成した高分子量の族ポリエステル (A-2) 30 重量部と、L-ラクタイド 67.2 重量部と、D-ラクタイド 2.8 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃ で溶解した。

【0126】溶液が均一になってからオクタン酸スズ 500 ppm を添加し、180℃ で 3 時間攪拌した。得られたポリマーは GPC で数平均分子量 90,000、重量平均分子量 210,000 の共重合体であることが確

認められた。ガラス転移温度は58℃であった。

【0127】（実施例7）（乳酸系共重合ポリエステル
の合成）

参考例3で合成した高分子量のポリエステル（A-3）
30重量部と、L-ラクタイド67、2重量部、D-ラ
クタイド2、8重量部、及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフ
ラスコに取り、175℃で溶融した。

【0128】溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛1
000ppmを添加し、173℃で6時間攪拌した。重
合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500pp
m添加した。得られたポリマーはGPCで数平均分子量
80,000、重量平均分子量200,000の共重合
体で、ガラス転移温度は57℃であった。

【0129】（実施例8）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例4で合成した高分子量のポリエステル（A-4）
30重量部と、L-ラクタイド67、2重量部と、D-
ラクタイド2、8重量部と、及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブル
フラスコに取り、175℃で溶融した。

【0130】溶液が均一になってからオクタン酸スズ5
00ppmを添加し、175℃で4時間攪拌した。得ら
れたポリマーはGPCで数平均分子量65,000、重
量平均分子量190,000の共重合体であることが確
認された。ガラス転移温度は58℃であった。

【0131】（実施例9）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例5で合成した高分子量のポリエステル（A-5）
30重量部と、L-ラクタイド67、2重量部、D-ラ
クタイド2、8重量部、及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフ
ラスコに取り、175℃で溶融した。

【0132】溶液が均一になってからチタンテトライソ
プロポキシド500ppmを添加し、173℃で6時間
攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート
を500ppm添加した。得られたポリマーはGPCで
数平均分子量90,000、重量平均分子量220,0
00の共重合体であり、ガラス転移温度は59℃であ
った。

【0133】（実施例10）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例6で合成した高分子量のポリエステル（A-6）
50重量部と、L-ラクタイド49重量部、D-ラク
タイド1重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計
量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに
取り、175℃で溶融した。

【0134】溶液が均一になってからオクタン酸スズ3
00ppmを添加し、175℃で6時間攪拌した。重合
終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm

添加した。得られたポリマーはGPCで数平均分子量4
0,000、重量平均分子量100,000の共重合体
であり、ガラス転移温度は52℃であった。

【0135】（実施例11）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例7で合成した高分子量のポリエステル（A-7）
30重量部と、L-ラクタイド68、6重量部、D-ラ
クタイド1、4重量部、及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフ
ラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になっ
てからオクタン酸スズ200ppmを添加し、175℃
で4時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホス
フェートを500ppm添加した。得られたポリマーは
GPCで数平均分子量72,000、重量平均分子量1
40,000の共重合体であり、ガラス転移温度は49
℃であった。

【0136】（実施例12）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例9で合成した高分子量のポリエステル（A-9）
30重量部と、L-ラクタイド68、6重量部と、D-
ラクタイド1、4重量部及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とを還流器を付け
たセパラブルフラスコに取り、170℃で溶融した。

【0137】溶液が均一になってからテトラメトキシシ
タネート400ppmを添加し、175℃で2時間攪拌
してから、このポリマーを165℃のスタティックミキ
サーに5L/時間で供給し、得られたポリマーをペレッ
ト化した。得られたポリマーはGPCで数平均分子量8
0,000、重量平均分子量210,000の共重合体
で、ポリマーのガラス転移温度は55℃であった。

【0138】（実施例13）（乳酸系共重合ポリエステ
ルの合成）

参考例10で合成した高分子量のポリエステル（A-1
0）30重量部と、L-ラクタイド68、6重量部と、
D-ラクタイド1、4重量部及びラクタイドとポリエステ
ルの合計量に対してトルエン15重量部とを還流器を
付けたセパラブルフラスコに取り、170℃で溶融し
た。

【0139】溶液が均一になってからテトラメトキシシ
タネート400ppmを添加し、175℃で2時間攪拌
してから、このポリマーを165℃のスタティックミキ
サーに5L/時間で供給し、得られたポリマーをペレッ
ト化した。得られたポリマーはGPCで数平均分子量9
2,000、重量平均分子量160,000の共重合体
で、ポリマーのガラス転移温度は55℃であった。

【0140】（実施例13）（乳酸系共重合ポリエステ
ルシートの作成）

実施例1で得られた乳酸系共重合ポリエステルの100
℃で6時間加熱減圧乾燥した。このポリマー3、3gと
10cm×10cmの正方形をくり貫いた厚さ250μ

mのPETシートを厚さ100 μ mのPETシートではさみ、170℃で加熱溶融しながら200kg/cm²の圧力で1分間プレスした。

【0141】次に、このシートを10分間水冷プレス機にかけて取り出し24時間室温に放置した。得られた10cm×10cm、厚さ250 μ mのシートのヘイズをJIS-K-7127によりヘイズ測定したところ、このシートのヘイズは0.5%であった。

【0142】(実施例14)(乳酸系共重合ポリエステルシートの引張り試験)

実施例及び比較例で得られた乳酸系共重合ポリエステルの35 μ mのフィルムを島津製作所社製オートグラフAGS-Hに設置し、引っ張り速度200mm/分の速度で試験した。その結果、実施例で得られた全フィルムが100%以上の伸びを示した。測定結果は表4～8に示した。

【0143】(実施例15)(乳酸系共重合ポリエステルシートのブリードアウト試験)

実施例1で得られた乳酸系共重合ポリエステルのシートを35℃、湿度80%に保ったタバイエスベック社製恒温恒湿器PR-2F中に放置した。毎日シートの状態を観察した結果、1年経過時もブリードアウトが見られなかった。他の乳酸系共重合ポリエステルのシートについても同様の試験を行ったが、40日以上ブリード物は観測されなかった。他の乳酸系共重合ポリエステルの結果は表4～8に示した。

【0144】(実施例16)(乳酸系共重合ポリエステルの生分解性試験)

実施例1～5で得られた乳酸系共重合ポリエステルのシートを金網で挟み、45℃に保った電動コンポスト装置中に放置した。コンポスト中には、家庭用生ゴミを入れ、嫌気環境にならないように数時間おきに攪拌を行った。30日後にシートを取り出したところ、ポロポロでほとんど原形をとどめていなかった。更に60日後には、いずれのシートも消失して確認できなかった。

【0145】(実施例17)(乳酸系共重合ポリエステルのNMR分析)

本発明の典型例として、実施例3、6及び7で得られた乳酸系共重合ポリエステルの、減圧下、120℃で6時間処理し、1～2%の残留モノマーを完全に除去しNMR分析用試料を調製した。これらの各10mgを重クロロホルム5mLに溶解し日本電子社製NMR、LA300を用いて¹H-NMRを測定した。

【0146】その結果、いずれのサンプルもポリエステルブロック由来のシグナルとポリラクタイド由来のシグナルのみが観察され、これら乳酸系共重合ポリエステルのブロック共重合構造が示唆された。各ブロックのモル比からポリエステル/ポリラクタイドブロックの重量比を算出したところ、仕込み重量比から残留モノマー分を差し引いた重量比にほぼ等しくなった。

【0147】また、実施例3と6ではポリエステルブロックのジカルボン酸成分であるEM1061とEM1062中に存在する炭素炭素二重結合のシグナルが観察された。これらのNMRシグナルを表9に示す。

【0148】(比較例1)(乳酸系共重合ポリエステルの合成)

エチレングリコールとコハク酸(SuA)から合成した重量平均分子量45,000のポリエステル30重量部と、L-ラクタイド68重量部と、D-ラクタイド2重量部と、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対し30重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、170℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、170℃で3.5時間攪拌した。

【0149】得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPCで数平均分子量40,000、重量平均分子量77,000の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計(DSC)で34℃であった。

【0150】(比較例2)(乳酸系共重合ポリエステルの合成)

1,6-ヘキサンジオール(1,6HD)とアジピン酸(AA)から合成した重量平均分子量35,000のポリエステル30重量部と、L-ラクタイド68重量部、D-ラクタイド2重量部を、ラクタイドとポリエステルの合計量に対し15重量部のトルエンとセパラブルフラスコに入れ、170℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、175℃で3.5時間攪拌した。

【0151】得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPCで数平均分子量58,000、重量平均分子量100,000の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計(DSC)で48℃であった。

【0152】(比較例3)(乳酸系共重合ポリエステルの合成)

エチレングリコール(EG)とセバシン酸(SeA)から合成した重量平均分子量75,000のポリエステル30重量部と、L-ラクタイド68重量部、D-ラクタイド2重量部を、ラクタイドとポリエステルの合計量に対し15重量部のトルエンとセパラブルフラスコに入れ、170℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し175℃で3.5時間攪拌した。

【0153】得られた乳酸系共重合ポリエステルは、GPCで数平均分子量55,000、重量平均分子量110,000の共重合体であることが確認された。このポリマーのガラス転移温度は示差式熱量計(DSC)で42℃であった。

【0154】

【表 1】

		参考例 1	参考例 2	参考例 3
グリコール成分	グリコール	EG	EG	EG
ジカルボン酸成分	ジカルボン酸	EM1061	EM1062	EM1008
ポリエステル	Mw (万)	16	11	10
	Mn (万)	7	4	4.7
	ポリエステル	A-1	A-2	A-3

【0155】

【表 2】

		参考例 4	参考例 5	参考例 6
グリコール成分	グリコール	EG	EG	EG
	組成比 (モル)		1,6HD	NPG
ジカルボン酸成分	ジカルボン酸	EM1061	EM1061	CHDA
		AA	SuA	AA
	組成比 (重量)	66/34	66/34	60/40
ポリエステル	Mw (万)	7.8	7.5	11
	Mn (万)	3.2	3.0	3.2
	ポリエステル	A-4	A-5	A-6

【0156】

【表 3】

		参考例 7	参考例 9	参考例 10
グリコール成分	グリコール	EG	EG	EG
	組成比 (モル)	1,6HD	1,6HD	DO
ジカルボン酸成分	ジカルボン酸	EM1061	CHDA	CHDA
		AA	EM1061	TPA
	組成比 (重量)	30/70	60/40	60/40
添加剤		PMDA	HMDI	
ポリエステル	Mw (万)	8	8.3	5.3
	Mn (万)	3.3	3.7	2.7
	ポリエステル	A-7	A-8	A-10

【0157】

【表 4】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリエステル	ポリエステル	A-1	A-1	A-1
	仕込量 (重量)	10	20	30
ラクタイド	L/D	100/0	100/0	100/0
	仕込量 (重量)	90	80	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	35	28	21
	Mn (万)	17	11	8
	Tg (°C)	61	59	58
	mp (°C)	174	173	171
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	2.5	2.1	1.6
	引張伸び (%)	15	35	112
	ヘイズ (%)	0.5	0.7	1.1
	ブリード開始日数	1年以上	1年以上	1年以上

【0158】

20 【表5】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリエステル	ポリエステル	A-1	A-1	A-2
	仕込量 (重量)	30	40	30
ラクタイド	L/D	96/4	96/4	96/4
	仕込量 (重量)	70	60	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	22	16	21
	Mn (万)	8.5	7	9
	Tg (°C)	57	55	58
	mp (°C)	155	154	153
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	1.5	1.1	1.3
	引張伸び (%)	120	185	100
	ヘイズ (%)	1.0	1.6	0.9
	ブリード開始日数	1年以上	200日	1年以上

【0159】

40 【表6】

		実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリエステル	ポリエステル	A-3	A-4	A-5
	仕込量 (重量)	30	30	30
ラクタイド	L/D	96/4	96/4	96/4
	仕込量 (重量)	70	70	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	20	19	22
	Mn (万)	8	6.5	9
	Tg (°C)	57	58	59
	mp (°C)	153	151	155
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	1.6	1.4	1.7
	引張伸び (%)	144	138	189
	ヘイズ (%)	1.2	1.1	1.0
	ブリード開始日数	1年以上	1年以上	1年以上

【0160】

20 【表 7】

		実施例 10	実施例 11	実施例 12
ポリエステル	ポリエステル	A-6	A-7	A-9
	仕込量 (重量)	50	30	30
ラクタイド	L/D	98/2	98/2	98/2
	仕込量 (重量)	50	70	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	10	14	21
	Mn (万)	4	7.2	8
	Tg (°C)	52	49	52
	mp (°C)	145	163	165
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	0.8	0.9	1.7
	引張伸び (%)	250	405	170
	ヘイズ (%)	1.9	3.5	1.5
	ブリード開始日数	105日	65日	120日

【0161】
【表 8】

40

【表 9】

		実施例 13
ポリエステル	ポリエステル	A-10
	仕込量 (重量)	30
ラクタイド	L/D	98/2
	仕込量 (重量)	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	16
	Mn (万)	9.2
	Tg (℃)	59
	mp (℃)	165
	貯蔵弾性率 (GPa)	1.9
	20℃	
	引張伸び (%)	250
	ヘイズ (%)	2.9
	ブリード開始日数	1年以上

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリエステル	ポリエステル	EG-SuA	HD-AA	EG-SeA
	仕込量 (重量)	30	30	30
ラクタイド	L/D	98/2	98/2	98/2
	仕込量 (重量)	70	70	70
乳酸系共重合ポリエステル	Mw (万)	7.7	10	11
	Mn (万)	4	5.8	5.5
	Tg (℃)	34	48	42
	mp (℃)	165	165	165
	貯蔵弾性率 (GPa)	2.1	1.7	1.9
	20℃			
	引張伸び (%)	150	5	3
	ヘイズ (%)	1.9	1.0	1.8
	ブリード開始日数	28日	25日	250日

【0162】

【表 10】

乳酸系共重 ポリエステル		実施例 3	実施例 6	実施例 7
	ジオール	E G	E G	E G
	ジカルボン酸	E M 1 0 6 1	E M 1 0 6 2	E M 1 0 0 8
	ジオール成分の 化学シフト	4.30(s)	4.30(s)	4.30(s)
	ジカルボン酸の 化学シフト	0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t) 6.79(m)	0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t) 6.79(m)	0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t)
	モル%	9.5	9.6	9.5
	乳酸成分 の化学シフト	5.01(q) 1.56(d)	5.01(q) 1.56(d)	5.01(q) 1.56(d)
	モル%	90.5	90.4	90.5
	ポリエステル/ ラクタイド	モル比	9.5 : 90.5	9.6 : 90.4
		重量比	30.1 : 69.9	30.1 : 69.9

【0163】

【発明の効果】本発明は優れた耐ブリードアウト性を有して保存安定性に優れると共に、十分な生分解性を有

し、且つ包装材料等に重要な透明性や成型加工に適する柔軟性を有する乳酸系共重合ポリエステルを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 0 8 G 63/91

識別記号

F I
C 0 8 G 63/91

ターマコード (参考)

Fターム(参考) 4J029 AA05 AB01 AB04 AC02 AD01
AD06 AD07 AD10 AE01 AE03
AE06 AE11 AE13 BA01 CA02
CD03 EA05 EH03 GA02 GA05
GA12 GA22 JB232 JC152
KB02 KH01
4J034 BA03 DA01 DB03 DC01 DC07
DC50 DF01 DF15 DF16 DF19
DF20 HA06 HA07 HC03 HC12
HC13 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC64 HC71 QB03 QB08
QB14 RA06 RA07 RA08 RA09